

3–4-maligem Umlösen blieb der Schmelzpunkt konstant und lag dann bei 119–120°.

0.1417 g Subst.: 0.3942 g CO₂, 0.0554 g H₂O.

C₂₃H₂₄O₄. Ber. C 75.8, H 6.6. Gef. C 75.9, H 6.7.

0.1820 g Subst. verbrauchten zur Neutralisation 5.0 ccm 1/10-n. Natronlauge; ber. 5.0 ccm.

b) Derselbe saure Ester konnte auch wie folgt unter Anwendung von Pyridin hergestellt werden: 12 g Roh-Santenol wurden mit 19 g Diphen-säure-anhydrid und 4.2 g über festes Alkali destilliertem Pyridin 4 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst, die Lösung zuerst durch Waschen mit verd. Schwefelsäure und Wasser vom Pyridin befreit und weiter ganz wie oben angegeben behandelt. Die Rohausbeute an Ester war hier 23 g oder 70% d. Th. Das Reaktionsprodukt ist nach dieser Methode reiner als bei der vorigen, und es ist anzunehmen, daß auch die Ausbeute durch etwas längeres Erhitzen erhöht werden kann. Der Schmelzpunkt des Esters war auch hier 119–120°.

Verseifung des sauren Santenyl-diphenats: 8.6 g reines Diphenat wurden mit 4 g KOH, in Alkohol gelöst, 4 Stdn. gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols unter Anwendung eines kleinen Dephlegmators wurde das entstandene Santenol mit Wasserdampf überdestilliert und in reinem Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und nach kurzem Stehen im Vakuum-Exsiccator bildete das erhaltene Santenol nicht mehr, wie gewöhnlich, eine campher-ähnliche, halbdurchsichtige Masse, sondern feine, blendend weiße Nadeln. Nach dem Streichen auf eine Fayenceplatte stellte es ein trocknes, feinkristallinisches Pulver vom Schmp. 86° dar. Dieser Schmelzpunkt wurde weder durch Umkrystallisieren aus Petroläther oder verd. Alkohol, noch durch Sublimation erhöht. Die Ausbeute bei der Verseifung war fast die theoretische. Der Schmelzpunkt des ganz reinen Santenols liegt also bei 86°.

Hrn. Dipl.-Ing. Jarl Enckell sage ich auch noch an dieser Stelle für seine gute Hilfe meinen besten Dank.

280. N. A. Orlow und M. A. Belopolsky: Über die Bildung des Cumarons im Steinkohlenteer.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]

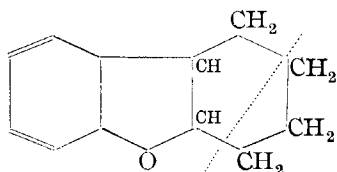
(Eingegangen am 22. Mai 1929.)

Als Muttersubstanz mancher technisch wertvollen Harze hat das Cumaron besonders in letzter Zeit eine große Bedeutung erlangt; dennoch fehlt es an plausiblen Erklärungen seiner Entstehungsweise im Steinkohlenteer. Die ältere Ansicht von Kraemer und Weißgerber¹⁾ über das vermutliche Vorhandensein der Cumarilsäure in der Steinkohle und über die Bildung des Cumarons durch deren Entcarboxylierung scheint wenig begründet zu sein. Eine synthetische Bildungsweise aus kleineren Bruchstücken im Sinne der Berthelotschen Vorstellungen kann ebenfalls nicht

¹⁾ B. 34, 1666 [1901].

mehr in Betracht gezogen werden. Gegen diese Annahme und auch gegen die Anschauungen von Jones²⁾, der das Cumaron zu den sekundären Produkten zählt, sprechen die exakten experimentellen Arbeiten Weißgerbers³⁾, welcher große Mengen von Cumaron und dessen Homologen auch in Urteer nachweisen konnte.

In einer früheren Mitteilung⁴⁾ zeigten wir nun, daß die Indene mancher pyrogenen Teere als Bruchstücke gewisser polycyclischer Kohlenwasserstoffe, im besonderen des Perhydro-acenaphthens und des Perhydro-fluorens, aufgefaßt werden können. Da die Sprengung eines der Ringe im Fluoren-hydrid und die nachfolgende Dehydrogenisation zu Indenen führt, schien uns die Annahme gerechtfertigt, daß das strukturell dem Fluoren sehr nahestehende Diphenylenoxyd unter analogen Versuchs-Bedingungen zu Cumaronen führen würde. Um jedoch dem aromatischen Kern die Möglichkeit einer Sprengung zu verleihen, mußte zuvor die Festigkeit der aromatischen Bindungen durch Hydrogenisation herabgedrückt werden. Tatsächlich findet nur bei einem hydrierten Produkt das Cracken in oben-erwähntem Sinne statt. Ebenso wird auch Diphenylenoxyd, welches an und für sich außerordentlich beständig ist, nach der Hydrierung eines seiner Benzolkerne unter Bildung von Cumaronen gecrackt. Wir wählten zu



unserem Versuch das Hexahydro-diphenylenoxyd von nebenstehender Formel, das, abgesehen von dem schwer zugänglichen Tetrahydrid⁵⁾, das einzige bisher bekannte Hydrid des Diphenylenoxyds bildet. Das Hexahydrid haben wir nach J. v. Braun⁶⁾ durch katalytisches Hydrieren des *o*-Diphenols uns selbst hergestellt (Wasserstoff-Anfangsdruck 60 Atm., Katalysator Nickel-oxyd „kobalt-frei“ von Kahlbaum). Das Produkt besaß das spezif. Gew. $d_0^{25} = 1.085$ und den Sdp.₂₃ 157° (nach J. v. Braun: Sdp. 138–141° bei 100 mm; diese Angabe scheint uns irrtümlich zu sein).

Beim Durchleiten von 59 g Hexahydrid durch ein bis auf 700° erhitztes verzinntes Eisenrohr findet das Cracken statt, was durch die Bildung beträchtlicher Mengen Brom entfärbender Gase und eines braunen Teers gekennzeichnet wird. Diesem Teer wurde alsdann das Toluol, welches zum Waschen der Gase gedient hatte, zugegeben und das Gemisch einer Wasserdampf-Destillation unterworfen. Der Rückstand im Kolben bestand größtenteils aus unverändertem Hexahydro-diphenylenoxyd und aus durch dessen Dehydrierung gebildetem Diphenylenoxyd. Durch Fraktionieren der Toluol-Lösung ließ sich eine Ölfraction vom Sdp. 160–210° in einer Menge von 3 g ausscheiden. Die Lösung dieses Öles in 50 ccm Benzol wurde mit 2 g konz. Schwefelsäure versetzt. Bei 1/2-stdg. kräftigem Schütteln färbte sich das Gemisch bräunlichrot. Nach dem Absetzen der Säure-Schicht wurde die Benzol-Lösung abgetrennt, mit Wasser und Natronlauge gewaschen und mit Wasserdampf abgeblasen. Hierbei hinterblieb eine harzige Emulsion,

²⁾ Journ. Soc. chem. Ind. **36**, 4 [1917].

³⁾ Brennstoff-Chemie **4**, 81 [1923], **5**, 208 [1924].

⁵⁾ Helv. chim. Acta **12**, 3 [1929].

⁴⁾ B. **62**, 1226 [1929].

⁶⁾ B. **55**, 3761 [1922].

die beim Verdampfen auf dem Wasserbade 1.5 g eines spröden und zugleich etwas klebrigen, bräunlichen Harzes hinterließ.

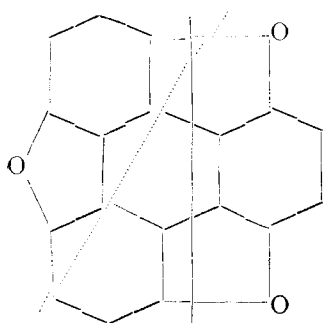
Analyse des exsiccator-trocknen Harzes:

0.1144 g Sbst.: 0.3422 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

C₉H₈O. Ber. C 81.81, H 6.06. Gef. C 81.58, H 6.25.

In dem Harz lag mithin ein polymeres Methyl-cumaron vor. Daß es sich tatsächlich um ein Cumaronharz handelte, stellten wir durch die thermische Zersetzung des Harzes fest. Bei der trocknen Destillation aus einem kleinen Kölbchen trat Zersetzung in Kohle und Öl ein. Aus dem Öl nahm Natronlauge Phenole auf, die mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gaben. Das von den Phenolen befreite Öl lieferte mit Pikrinsäure ein orangefarbenes Pikrat.

Unseres Erachtens können die angeführten Versuchs-Ergebnisse für die Erklärung des Cumaron-Gehaltes im Steinkohlenteer von Bedeutung sein.



Auf Schrauths Anschauungen fußend⁷⁾, ist es sehr leicht, die Bildung der Cumarone sowie des Diphenylenoxyds durch Spaltung großer Moleküle der Kohlenstoffsubstanz sich im Sinne des nebenstehenden Schemas vorzustellen. Andere Bildungsweisen des Cumarons in Kokerei-Teer sind natürlich nicht ausgeschlossen, z. B. durch Cracken von Urteer-Phenolen, wie dies experimentell durch Glud und Breuer bewiesen worden ist⁸⁾.

Durch weitere Ausdehnung unserer Arbeiten hoffen wir, noch einige andere Beweise zugunsten der Schrauthschen Auffassung erbringen zu können, durch welche, wie auch durch die älteren Anschauungen Russigs⁹⁾, die Erklärung mancher verwinkelten Vorgänge der Teerbildung auf einfachere Zersetzungsreaktionen zurückgeführt werden kann.

281. Wilhelm Prandtl und Kurt Sennewald: Über das Trichlor-nitroso-methan, das Dichlor-formoxim (Phosgen-oxim) und einige ihrer Derivate.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 16. Mai 1929.)

Durch Behandeln von Schwefelkohlenstoff mit Königswasser und Kaliumdichromat erhält man das schon Berzelius bekannte Trichlor-methyl-sulfonsäure-chlorid, Cl₃C.SO₂Cl, mit dem sich später besonders Kolbe und zuletzt Oscar Loew¹⁾ beschäftigt hat. Loew reduzierte das Trichlor-methyl-sulfonsäure-chlorid in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff zur Trichlor-methyl-sulfinsäure, Cl₃C.SO₂H. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Natriumsalz dieser Säure beobachtete er das Auftreten eines blauen Öles, das beim Stehen an der Luft

⁷⁾ Brennstoff-Chemie 4, 161 [1923].

⁸⁾ Ges. Abhandll. zur Kenntn. d. Kohle 3, 283 [1919].

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 12, 940 [1899].

¹⁾ Ztschr. Chem. 1868, 518, 1869, 82.